

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

This material contains information affecting the National Defense of the United States within the meaning of the Espionage Laws, Title 18, U.S.C. Secs. 793 and 794, the transmission or revelation of which in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

CONFIDENTIAL

25X1

COUNTRY USSR

REPORT

SUBJECT Znaniye Series No. IV Publication of
Kremniyorganicheskiye Soyedineniya B
Tekhnike

DATE DISTR. 29 March 1957

NO. PAGES 1

REQUIREMENT
NO. RD

REFERENCES

DATE OF
INFO.PLACE &
DATE ACQ.

25X1

SOURCE EVALUATIONS ARE DEFINITIVE. APPRAISAL OF CONTENT IS TENTATIVE.

25X1

a Russian-language copy of Znaniye
series No. IV publication of Kremniyorganicheskiye Soyedineniya B
Tekhnike, published in Moscow in 1956.

Attachment is not classified when separated from
this document.

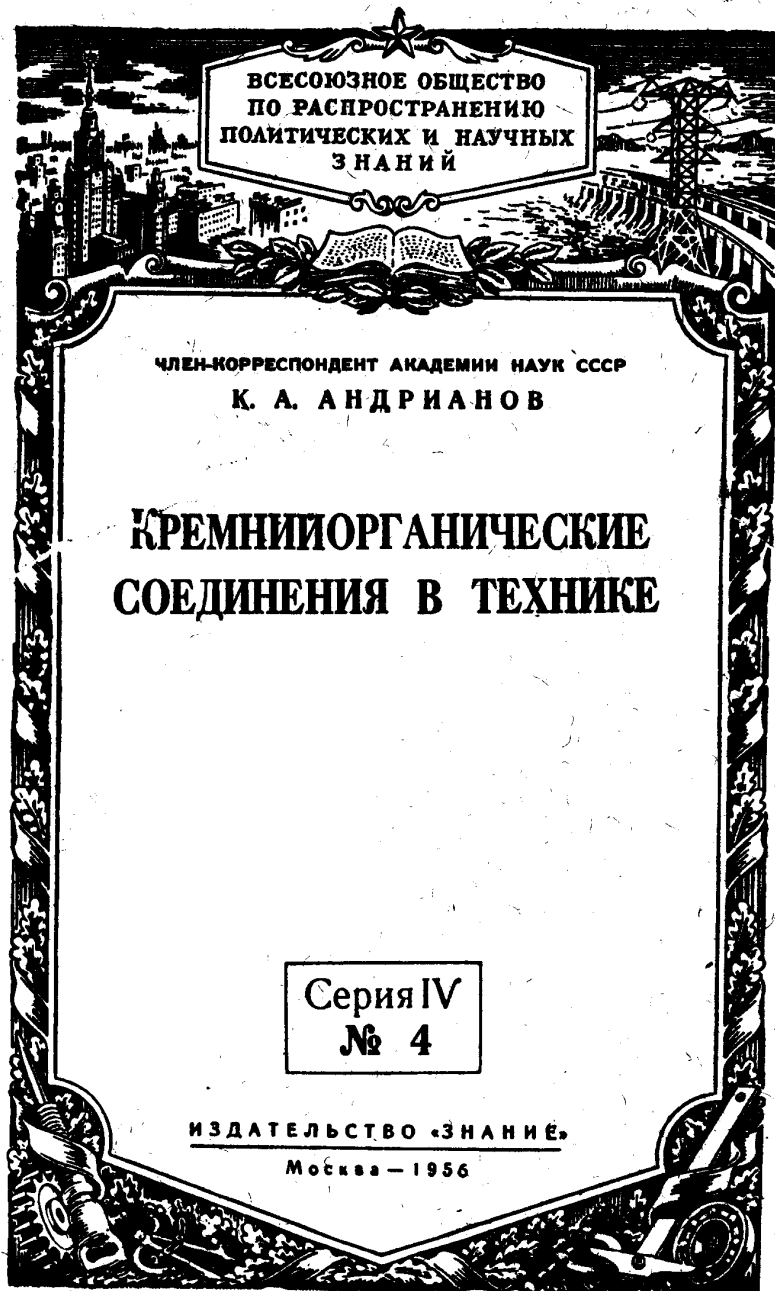
25X1

25X1

CONFIDENTIAL

25X1

STATE	X	ARMY	X	NAVY	X	AIR	X	FBI		AEC						
(Note: Washington distribution indicated by "X"; Field distribution by "#".)																



25X1


**ВСЕСОЮЗНОЕ ОБЩЕСТВО
ПО РАСПРОСТРАНЕНИЮ ПОЛИТИЧЕСКИХ И НАУЧНЫХ ЗНАНИЙ**

Член-корреспондент Академии наук СССР
К. А. АНДРИАНОВ

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТЕХНИКЕ

Переработанная стенограмма публичной лекции,
прочитанной в Центральной лектории
Общества в Москве

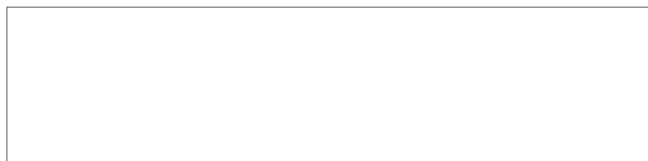
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»

Москва



1956

25X1



СОДЕРЖАНИЕ

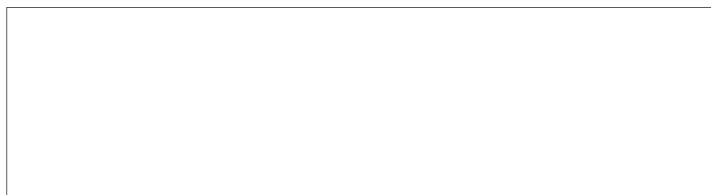
	Стр.
Из химии кремнийорганических соединений	6
Важнейшие свойства полиорганосилоксанов	9
Области применения кремнийорганических полимеров	11
Литература	32

★ К ЧИТАТЕЛЯМ ★

Издательство «Знание» Всесоюзного общества
по распространению политических и научных
знаний просит присылать отзывы об этой брошюре
по адресу: Москва, Новая площадь, д. 3/4.

★

25X1



25X1

В настоящее время производство синтетических высокомолекулярных¹ органических соединений достигло больших масштабов. Достаточно сказать, что мировая промышленность производит 3,5—4 млн. т высокомолекулярных соединений в год.

Сейчас уже известно много органических полимерных веществ. Казалось бы, стоит развивать производство этих продуктов и таким образом удовлетворять потребность народного хозяйства в различных полимерах. Но, несмотря на то, что многие органические полимеры обладают весьма ценными свойствами, все они (за исключением политетрафторэтилена) имеют недостаточную теплостойкость и не могут быть использованы при температурах выше 150°.

Применение органических полимеров даже при этой температуре приводит к их относительно быстрому старению — разрушению. Если необходимо, чтобы органические высокополимерные соединения в виде пластмасс или в виде электроизолирующего материала служили в течение времени, исчисляемого 15—20 годами, как, например, при эксплуатации электромашин, то рабочие температуры для них не должны превышать 130°.

При действии высоких температур на органические полимеры в них происходят термоокислительные процессы, которые приводят к разрушению полимера (так называемая деструкция). Такие процессы сопровождаются резким нарастанием хрупкости, потерей веса полимеров (так как при окислении органических полимеров образуются летучие вещества), что приводит к быстрому старению.

Задача создания полимеров с большей теплостойкостью и

¹ В дальнейшем нам часто придется употреблять такие понятия, как мономеры, полимеры, высокомолекулярные соединения. Поэтому напомним, что означают эти термины.

Мономер — это химическое соединение, отдельные молекулы которого способны соединяться между собой, образуя молекулы с удвоенным (*димер*), утроенным (*тример*) или многократно увеличенным молекулярным весом (*полимер*).

Полимеры, молекулы которых содержат большое количество (сотни и тысячи) исходных мономерных молекул, называются обычно *высокомолекулярными соединениями*.

25X1

явилась одной из причин появления кремнийорганических полимеров. Впоследствии выяснилось, что эти полимеры отличаются от органических соединений не только тем, что выдерживают более высокую температуру, т. е. могут работать при более высоких плюсовых температурах, но и тем, что могут быть использованы и при низких температурах. Таким образом, в отличие от органических полимеров кремнийорганические соединения обладают такими свойствами, которые позволяют использовать их в технике в широком диапазоне температур. Приведу пример. Получить кремнийорганические жидкие масла с температурой замерзания — 130° не представляет никакого труда. Как известно, получить органические масла с такой температурой замерзания не удастся.

Высокая стабильность в широком диапазоне температур физических, механических и электрических свойств кремнийорганических полимеров и определяет их самостоятельное значение в химии высокомолекулярных соединений. Поэтому необходимо развивать не только исследования и синтез новых кремнийорганических соединений, но и изучать их свойства, так как эти соединения имеют большое значение для техники. Они нужны для создания новых надежно работающих в тяжелых условиях эксплуатации электрических машин, аппаратов, трансформаторов, авиационных двигателей, вакуумных установок, для изготовления электрических кабелей, проводов, смазок, теплоносителей, для развития прецизионного литья металлов и т. д.

Вот почему такое большое внимание развитию этой области науки и техники уделяют наша партия и правительство. На июльском Пленуме ЦК КПСС (1955 г.) Н. А. Булганин в докладе «О задачах по дальнейшему подъему промышленности, техническому прогрессу и улучшению организации производства» указывал, что «переход в электромашиностроении на новый вид изоляции — кремний-органическую изоляцию — позволяет значительно увеличить мощность электрических машин без увеличения их веса и габаритов и резко повысить срок службы машин».

Серьезное значение развитию промышленности, производящей кремнийорганические соединения, придается и в таком важнейшем документе партии, как Директивы XX съезда КПСС по шестому пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1956—1960 годы. В Директивах записано о необходимости освоения производства новых синтетических электроизоляционных материалов для электрооборудования и значительного расширения применения кремнийорганической изоляции.

* * *

Моя лекция будет посвящена интересному разделу науки — химии высокомолекулярных кремнийорганических соединений.

Кремнийорганические соединения, молекулы которых наряду с другими элементами обязательно содержат углерод и кремний, известны давно. Первые кремнийорганические соединения были синтезированы в 1845 году французским химиком Ж. Эбельманом; в настоящее время насчитывается более 5 тыс. различных кремнийорганических соединений и число их с каждым годом все увеличивается.

Несмотря на обилие полученных кремнийорганических соединений, они долгое время представляли только теоретический интерес и изучались главным образом с целью сравнения их с соединениями углерода, т. е. с органическими веществами. Лишь после того как примерно два десятка лет тому назад советскими учеными были разработаны методы синтеза полимерных кремнийорганических соединений, в частности такого класса, как полиорганосилоксаны (полимеры, у которых цепи молекул содержат только атомы кремния и кислорода), они начали приобретать не только теоретический, но и практический интерес. У полиорганосилоксанов были выявлены весьма интересные технические свойства, которые и привлекли к себе внимание ученых и инженеров различных стран мира.

В настоящее время синтезу кремнийорганических соединений уделяется большое внимание и уже имеется значительное число соединений, которые приобрели практическое значение и выпускаются в промышленном масштабе.

Начало организации промышленного производства кремнийорганических соединений в СССР и США было положено в 1944—1945 годах. В 1947 году в США было изготовлено около 500 т кремнийорганических соединений, а в 1954 году было выпущено уже около 14 тыс. т. В СССР промышленность изготавливает более 35 наименований различных кремнийорганических мономерных и полимерных соединений. Среди них — этилсиликат, алкилхлорсиланы, арилхлорсиланы и другие мономеры, а также полимерные продукты в виде жидкостей, смол, каучуков, лаков. В трех странах — в Англии, Франции и Федеральной Республике Германии — производство кремнийорганических соединений достигло около 3500 т. Это свидетельствует о значительных темпах развития производства кремнийорганических соединений. Однако сегодня мы находимся еще на начальной стадии развития синтеза и применения полимерных кремнийорганических соединений. Предстоит еще большая и интересная работа, которая позволит выявить новые ценные свойства полиорганосилоксанов, увеличить количество соединений, ценных для промышленности, а также получить другие классы кремнийорганических полимеров.

В одной лекции нельзя, конечно, осветить все стороны этой интересной области химии. Поэтому я расскажу только о важнейших свойствах полиорганосилоксанов и опишу некоторые их применения.

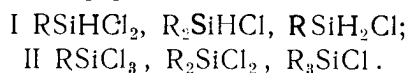
ИЗ ХИМИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кремнийорганические соединения разделяются на две большие группы: низкомолекулярные и высокомолекулярные кремнийорганические соединения.

Мономерные кремнийорганические соединения как таковые в практических условиях не используются; они служат исходными веществами для получения полимерных продуктов, имеющих большую техническую ценность.

Для получения полимерных продуктов в промышленных условиях используются пока только соединения следующих двух классов: алкил- и арилгалоидсиланы, алкил- и арилэтоксисиланы.

Алкил(арил)галоидсиланы — это обширный класс соединений, имеющих общие формулы:

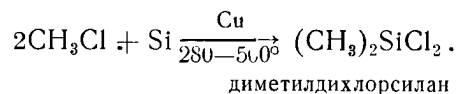


(R — означает органический радикал, т. е. для данного класса соединений это алкил или арил¹). Соединений I типа известно мало.

Мономерные соединения алкил(арил)этоксисиланы являются одним из представителей класса замещенных эфиров ортокремневой кислоты и имеют строение RSi(OR)_3 , $\text{R}_2\text{Si(OR)}_2$, $\text{R}_3\text{Si(OR)}$.

Общее число мономерных соединений, применяемых для практических целей, не превосходит 20. Получаются эти мономеры из следующих продуктов: кремния, хлористого метила, хлористого этила, хлорбензола, спирта, магния и хлора (последние три продукта могут быть регенерированы и возвращены в производство).

Алкил(арил)галоидсиланы синтезируют действием органических соединений магния, цинка или лития на четыреххлористый кремний, или непосредственным действием алкил(арил)галоидов на металлический кремний в присутствии меди и других металлов (которые являются катализаторами) при 280—500°; эта реакция может быть изображена так:



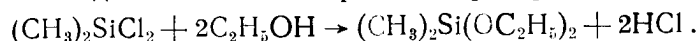
Алкил(арил)галоидсиланы представляют собой жидкости с острым запахом, дымящие на воздухе; они легко гидролизуют-

¹ Алкил — одновалентный радикал парафиновых углеводородов, например метил CH_3 , этил C_2H_5 , пропи́л C_3H_7 и т. д.

Арил — одновалентный ароматический радикал, например фенил C_6H_5 .

ся водой с образованием оксипроизводных, которые конденсируются в полимерные продукты.

Замещенные эфиры получают в результате действия металлоорганических соединений на эфиры или галоидэфиры или же в результате этерификации алкил(арил)галоидсиланов, т. е. при взаимодействии их со спиртом. Например:



диметилдиэтоксисилан

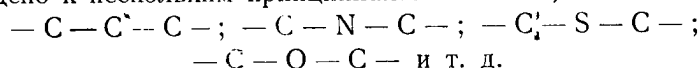
Замещенные эфиры — жидкости, перегоняющиеся при атмосферном давлении без разложения; в процессе гидролиза образуются полимерные жидкости или смолообразные вещества.

Ряд других кремнийорганических мономерных соединений изучается сейчас в институтах и лабораториях, и несомненно, что в ближайшие годы они также найдут широкое практическое применение.

Среди кремнийорганических полимерных соединений в технике нашли применение пока только полиорганосилоксаны; другие полимеры еще мало изучены, и синтезировано их пока лишь ограниченное число.

Полиорганосилоксаны отличаются от органических полимерных соединений структурой и составом цепей молекул, и этим обуславливается различие в их свойствах.

Органические полимеры имеют, как известно, различное строение цепей молекул, но все это разнообразие может быть сведено к нескольким принципиальным типам, а именно:

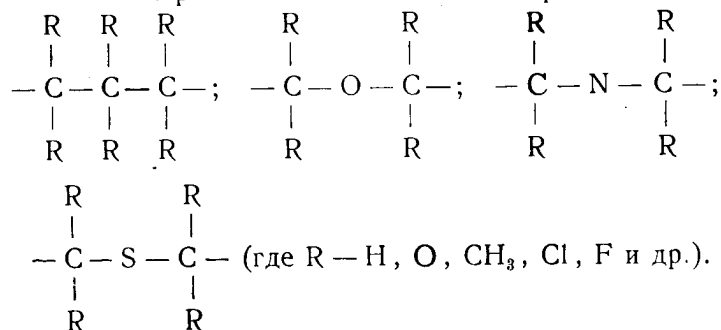


Другие валентности углерода компенсированы группами атомов или атомами:

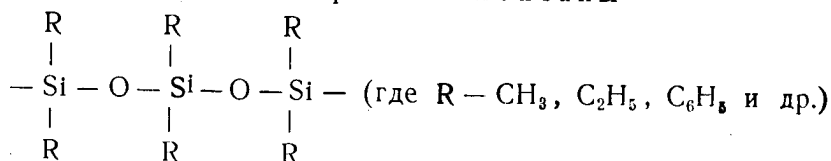
H, OH, CH₃, Br, Cl, F, NH₂, C₆H₅ и т. д.

Полиорганосилоксаны имеют резко отличное от органических полимеров строение цепей молекул. Рассмотрим схему строения цепей молекул полиорганосилоксанов в сравнении со структурой органических полимеров и кварца.

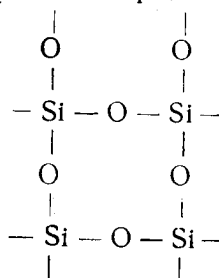
Органические полимеры



Полиорганосилоксаны



Кварц



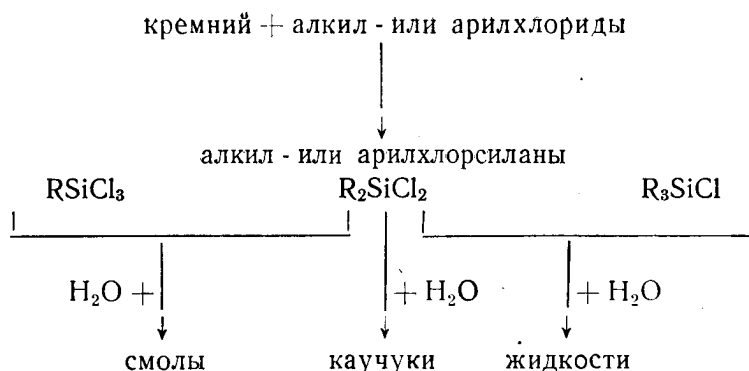
Как видно из приведенных схем, цепи молекул полиорганосилоксанов построены из кремния и кислорода; эти элементы чередуются: кремний, кислород, кремний, кислород и т. д., а другие валентности у кремния компенсированы органическими группами, радикалами (алкилами или арилами) — CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , ClC_6H_4 и т. д.

Следовательно, кремнийорганические полимеры резко отличаются от органических по структуре цепей своих молекул. Из рассмотрения приведенных схем видно, что молекула кварца имеет структуру, аналогичную структуре молекул полиорганосилоксанов. Отличие состоит в том, что у кварца каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода, молекула имеет пространственную жесткую структуру. Поэтому кварц — хрупкое вещество.

В полиорганосилоксанах только две или три валентности кремния связаны с кислородом, а другие валентности связаны с органическими радикалами, и поэтому молекулы имеют нитевидное строение или же они могут приобретать пространственное строение, т. е. молекула из нитевидной, имеющей два измерения, переходит в пространственную с тремя измерениями. Следовательно, полиорганосилоксаны по структуре цепей молекул занимают промежуточное положение между кварцем — чисто неорганическим веществом — и органическими соединениями.

Как же получают полиорганосилоксаны?

В настоящее время основные методы их получения сводятся к следующим простым химическим превращениям, которые можно изобразить такой схемой:



Из схемы видно, что в результате взаимодействия кремния с алкил(арил)хлоридами образуются алкил(арил)хлорсиланы (RSiCl_3 , R_2SiCl_2 или R_3SiCl). Последующий гидролиз в водных средах приводит к образованию различных кремнийорганических полимеров. При этом для получения каучука применяют чистый диалкилдихлорсилан (R_2SiCl_2), для получения смол — смеси алкилтрихлорсилана (RSiCl_3) с диалкилдихлорсиланом, а для получения жидкостей — смеси диалкилдихлорсилана с триалкилхлорсиланом (R_3SiCl).

Изменяя состав и число радикалов (R) у кремния и их сочетание, изменяя длину цепи полимерных молекул, а также совмещая их с органическими полимерами, можно чрезвычайно широко варьировать свойства получающихся соединений.

Промышленность СССР выпускает пока около 25 различных полимеров в виде жидкостей, каучуков, смол, лаков.

ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Полиорганосилоксаны содержат в своем составе органические и неорганические элементы, и их необычные свойства являются результатом сочетания высокой теплостойкости, характерной для кварца, и эластичности, присущей органическим полимерам. Полиорганосилоксаны, наряду с теплостойкостью, обладают высокой устойчивостью к действию влаги, низких температур, химически инертны, стойки к окислению, способны противостоять продолжительному действию солнечного света, действию озона. Срок эксплуатации полиорганосилоксанов (благодаря структуре их молекул и сочетанию указанных свойств) по крайней мере в 10 раз продолжительнее, чем соответствующих органических полимеров. Полиорганосилоксаны не содержат химически активных групп, которые могли бы действовать на металлы. Эти свойства характерны для всех представителей данного класса кремнийорганических соединений.

Одним из важнейших свойств полиорганосилоксанов является их устойчивость к теплу и холоду.

Вот некоторые примеры, которые дают конкретное представление об этом важнейшем свойстве кремнийорганических полимеров. Слоистые материалы на основе полиорганосилоксанов могут систематически в течение продолжительного времени работать при 200° и выдерживать кратковременный нагрев до 350° . Пигментированные алюминием лаки для окраски дымовых труб, нагревателей и других предметов устойчивы при температурах до 550° и могут продолжительное время работать при 300° . Полиорганосилоксановая резина устойчива к температуре $+180^{\circ}$ и к периодическому действию температуры $+270^{\circ}$ (эти пределы могут быть повышены на 50° при работе в условиях, ограничивающих доступ кислорода воздуха). Кроме того, резина остается эластичной при -60° .

При сочетании полиорганосилоксанов с органическими смолами повышаются теплостойкость, электрические свойства и получаемые композиции медленнее стареют при действии тепла. Полиорганосилоксановые смолы при совмещении с органическими полиэфирными смолами образуют погодоустойчивые и теплостойкие эмали, пригодные для работы до 260° .

Изучение химии полиорганосилоксанов показало, что для данного класса соединений влияние структуры молекул на свойства выражено особенно сильно. Малая полярность и слабое взаимодействие между цепями молекул обеспечивают этим полимерам большую стойкость к действию низких температур. Жидкие полимеры меняют свою вязкость с температурой меньше, чем органические продукты с такой же температурой кипения. Так, например, известно, что изменение вязкости при понижении температуры у жидких органосилоксанов в 50 раз меньше, чем у нефтяных масел, и сжимаются они на 14%, в то время как органические жидкости — на 6—7%. Модуль упругости у кремнийорганического каучука (полидиметилсилоксанового эластомера) в интервале температур от 0 до -80° изменяется в 1,8 раза, а у натурального каучука в интервале температур от $+25$ до -64° меняется в 100 раз. Это обусловлено не только составом кремнийорганических полимеров, но и спиралеобразной структурой их цепей молекул, которая была доказана в ряде работ при исследовании сжимаемости мономолекулярных пленок эластомеров.

Именно спиралеобразная структура молекул и определяет их высокий коэффициент сжатия и малое изменение вязкости от температуры. Когда жидкость сжимают, то молекулы при этом начинают выпрямляться и занимать меньший объем. При нагревании вязкость полиорганосилоксанов снижается меньше, чем у органических полимеров. Это связано не только с малыми силами взаимодействия между молекулами, но и с тем, что при повышении температуры спиралеобразные молекулы начи-

нают выпрямляться за счет теплового движения; при этом длина молекул увеличивается, что приводит к повышению вязкости. Полиорганосилоксаны можно получать в виде смол с различной степенью эластичности, каучуков и, наконец, жидких полимеров различной вязкости.

Полиорганосилоксановые смолы представляют собой продукты от бесцветного до темнокоричневого цвета; они хорошо растворимы в бензоле, толуоле и других органических растворителях. При нагревании кремнийорганические смолы переходят из плавкого и растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое. Растворы смол используются как лаки; они обладают очень большой атмосферостойкостью, теплостойкостью, влагостойкостью и высокими электрическими характеристиками. Благодаря этому на основе смол можно создать все виды электроизолирующих материалов для машин и аппаратов.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Электрическая изоляция. С появлением полиорганосилоксановых смол и лаков на их основе стало возможным создать новый класс электрической изоляции, известный теперь под названием класс *СБ*.

Максимальная допустимая рабочая температура для этого нового класса электрической изоляции принята равной 180° . Это на 50° выше допустимой температуры для электрической изоляции из органических полимеров, которая равна 130° .

Использование кремнийорганической изоляции позволило резко повысить плотность тока в меди при конструировании электрических машин и аппаратов, уменьшив расход активных материалов на 35—40 %. При сохранении рабочих температур, принятых для органических полимеров, срок эксплуатации электрических машин увеличивается в 4—6 раз. Это объясняется тем, что полиорганосилоксаны отличаются большой теплостойкостью и исключительно высокими электроизолирующими свойствами. Как известно, кварц и полимерные углеводороды являются прекрасными диэлектриками, а полиорганосилоксаны, сочетающие в себе элементы структуры кварца и органических полимеров, соединяют эти положительные качества двух классов веществ. Электроизоляционные свойства у полиорганосилоксанов очень высоки и мало зависят от температуры.

На рис. 1 показана зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для полифенилдиметилсилоксановой смолы и органической полиэфирной смолы. Из рассмотрения кривых видно, что $\operatorname{tg} \delta$ у полиорганосилоксановой смолы значительно меньше изменяется с температурой, чем у органической полиэфирной смолы. Такой же характер имеет и зависимость удельного объемного сопротивления от температуры.

Малая горючесть обмоток машин с изоляцией класса *СБ* иллюстрируется интересной фотографией (рис. 2), на которой показано, как статор обмотки подвергается действию пламени горелки и при этом не загорается.

Все эти данные подтверждаются не только лабораторными исследованиями, но и испытаниями машин как в опытных, так и в эксплуатационных условиях. Длительность службы электродвигателей с кремнийорганической изоляцией, установленных на угольных комбайнах, на врубовых машинах, в 6 раз больше, чем при использовании изоляции из органических полимеров.

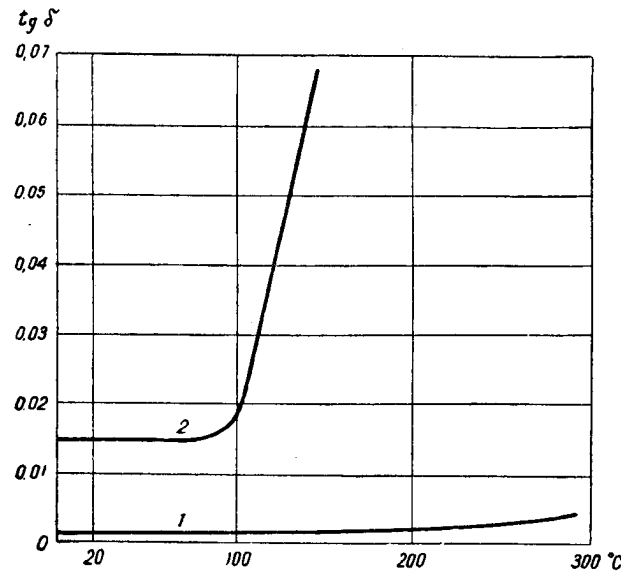


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) от температуры для полифенилдиметилсилоксановой смолы (кривая 1) и органической смолы (кривая 2).

Материалы на основе полиорганосилоксанов применяются главным образом в производстве роторов турбогенераторов, моторов врубовых двигателей, трансформаторов и в других областях, где от изоляции требуется устойчивость к действию высоких температур. Большие дизель-электромашин для теплоходов и локомотивов, моторы для смесителей, двигатели угольных шахт и т. д. являются теми машинами, где статорные катушки целесообразно выполнять на изоляции класса *СБ*. Для электромоторов и аппаратов небольшой мощности требуются провода с эмалевой изоляцией.

В литературе отмечается, что при изготовлении энергетического оборудования для морского флота США особенно широко

ко используют изоляционные материалы из полиорганосилоксанов. В США полиорганосилоксановая изоляция находит применение не только для кабелей, но и для проводов осветительной сети.

Другим примером применения новых материалов за рубежом может служить использование для авиации проводов с асбестовой изоляцией, пропитанной полиорганосилоксановой смолой, и со стеклянной оплеткой, тоже пропитанной смолой.

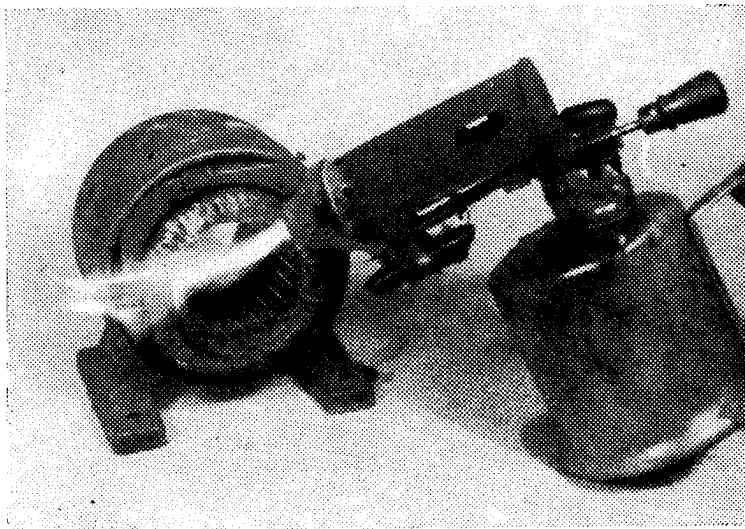


Рис. 2. Пламя горелки направлено на обмотку статора электродвигателя; обмотка с кремнийорганической изоляцией (класс *СБ*) выдерживает действие пламени.

Слоистые материалы на основе стеклоткани и полиорганосилоксановых смол, а также прессованные детали являются весьма важным видом электроизоляционных материалов класса *СБ*. Эти материалы необходимы для таких элементов оборудования, как дугостойкий панельный материал, выключатели, клинья, держатели нагретых электродов и т. п. Малые диэлектрические потери позволяют использовать эти материалы в высокочастотном и электронном оборудовании.

Использование полиорганосилоксанов в моторах позволяет повысить их мощность, не увеличивая габаритов. Большое значение имеет также применение изоляции класса *СБ* и слоистых материалов на основе стеклоткани и полиорганосилоксанов в производстве новых трансформаторов. Можно полагать, что класс изоляции *Б*, т. е. электроизолирующие материалы на основе стекловолокна, стеклотканей и органических полимеров,

будет заменен в сухих трансформаторах на изоляцию класса *СБ*. Это позволит повысить рабочие температуры трансформаторов со 130° до 180° и сэкономить медь, сталь и другие материалы. Несомненно, что пропитывать стекловолно и асбест, которые сами по себе устойчивы к высоким температурам, не-теплостойкими органическими лаками нецелесообразно. Для этой цели, конечно, подходящими являются полиорганосилоксаны. Развитие промышленности, производящей кремнийорганические полимеры, позволит широко применять новый вид изоляции при изготовлении трансформаторов.



Рис. 3. Намоточные изделия: цилиндры и трубки из стеклоткани и полифенилметилсилоксановых смол для изоляции сухих трансформаторов с рабочей температурой 180° .

Большое преимущество трансформаторов с изоляцией класса *СБ* — трансформаторов вентилируемой и герметически закрытой конструкции — заключается в том, что они значительно меньше сухих трансформаторов с изоляцией класса *Б* и для их изготовления требуется на 15% меньше меди. Масляные трансформаторы приходится устанавливать снаружи, что приводит к дополнительному расходу меди из-за удлинения подводящих проводов. Взрывобезопасные сухие трансформаторы с изоляцией класса *СБ* могут быть установлены внутри помещения, и для них не требуются специальные камеры. Уже имеются трансформаторы с изоляцией класса *СБ* на напряжение от 5 до 50 кВ и с мощностью от 500 до 1500 кВт.

На рис. 3 показаны цилиндры, трубки из стеклянной ткани и полиорганосилоксановой смолы для сухих трансформаторов на рабочие температуры 180° .

Интересно отметить устойчивость стекловолнокистых материалов к действию пламени. На рис. 4 изображено действие пламени ацетиленовой горелки (примерно 1800°) на катушку (разрез) герметически закрытого трансформатора с изоляцией из материалов класса *СБ* (стекло и полиорганосилоксановые

смолы); для сравнения на рис. 5 показано, какое действие на стальную плиту толщиной 50 мм оказало пламя ацетиленовой горелки в течение того же времени.

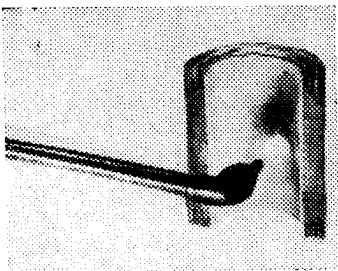


Рис. 4. Кремнийорганическая изоляция катушки трансформатора при действии на нее пламени газовой горелки.

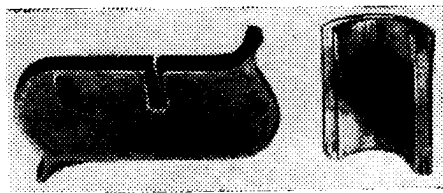


Рис. 5. Стальная плита толщиной 50 мм и катушка трансформатора после действия на них пламени газовой горелки.

Полидиметилсилоксановая резина. Эта кремнийорганическая резина получается в результате гидролиза диметилдихлорсилана в водной среде и последующего нагревания или обработки катализатором продукта реакции. В полученный полимер вводят наполнители: окись титана, окись цинка, окись кремния, и перекись бензоила — в качестве вулканизирующего агента. Нагревание такой смеси приводит к получению резины.

Исключительная ценность полиорганосилоксановой резины и возможности ее применения могут быть иллюстрированы некоторыми типичными примерами.

Резина противостоит продолжительному действию повышенной температуры (150°) в течение длительного времени. Во многих случаях она удовлетворительно работает при $+220^{\circ}$ и способна выдерживать температуру -60° , что делает этот материал особенно пригодным для использования в объектах, работающих в широком интервале температур. Полиорганосилоксановая резина в интервале температур от -60 до $+250^{\circ}$ отличается незначительными остаточными деформациями, т. е. после снятия нагрузки она почти полностью принимает свои первоначальные размеры, в то время как все органические резины при действии высокой температуры становятся жесткими. На рис. 6 показана дверца печи с теплоустойчивой прокладкой из кремнийорганической резины; рабочая температура 180° .

В сравнении с органическими резинами полиорганосилоксановая резина по своей термической стабильности является уникальной. При изготовлении из нее изделий материал проходит вулканизацию при высокой температуре (200°); в ре-

зультате такой обработки приобретаются оптимальные механические свойства. В остальном метод производства полиорганосилоксановой резины подобен методам производства органических резин.



Рис. 6. Термостат (рабочая температура 180°) с прокладкой из полидиметилсилоксановой резины.

Удельный вес полиорганосилоксановой резины 2,13 (при + 20°), удлинение 100—600%; прочность на разрыв 35—45 кг/см², что меньше прочности органических резин, у которых она выше 130 кг/см²; но в литературе имеются указания, что получены опытные образцы полиорганосилоксановых резин с прочностью на разрыв около 135 кг/см². Новые исследования позволяют ожидать, что прочность кремнийорганической резины может быть приближена к прочности органических резин.

Высокая теплостойкость и морозостойкость полиорганосилоксановой резины позволяет уже сейчас использовать ее для изготовления прокладок, специальных шлангов и уплотнителей. В литературе описаны лен-

точные нагревательные элементы самого разнообразного назначения, у которых проволочные сопротивления впрыснуты в резину. Такие нагревательные элементы благодаря высокой теплостойкости резины могут на поверхности развивать температуру 95°. Резиновая эластичная губка, устойчивая при температурах до +200°, пригодна для легких прокладок в авиации и рекомендуется как амортизатор для приборов. Она может применяться в качестве прокладок для дверей печей и рефрижераторов.

Стеклоткань, пропитанная резиной и отформованная в виде гофрированных патрубков, которые могут подвергаться действию высоких температур (до 200°), применяется для соединения труб в воздухопроводах силовых установок. Диафрагмы на основе резины можно использовать для газометров и регуляторов давления (там, где выделяется значительное количество тепла). Этот же материал можно применять для мешков, используемых при формовании слоистых пластиков. Трубы из прорезиненной стеклоткани применяются в некоторых случаях для замены алюминиевых труб. Резина может использоваться в качестве вакуумных прокладок, которые при действии тепла не выделяют летучих продуктов. В сочетании с асбестовым во-

локном ее можно применять в клапанах с целью предохранения ресиверов от избыточного давления. Все другие диафрагмы на основе органических резин и асбеста при сравнительных испытаниях выходили из строя в результате старения после 200—360 тыс. циклов, в то время как диафрагма из полиорганосилоксановой резины после 1 млн. циклов была в отличном

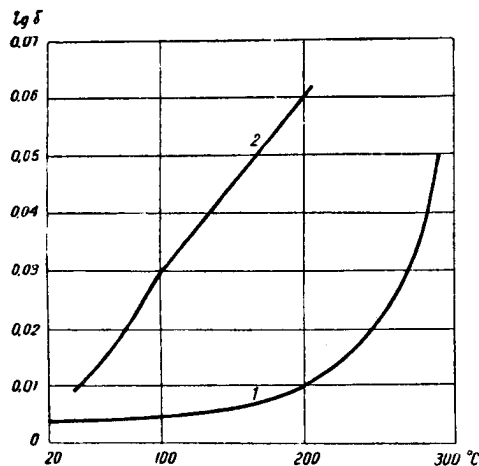


Рис. 7. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) от температуры для полидиметилсилоксановой резины (кривая 1) и резины из натурального каучука (кривая 2).

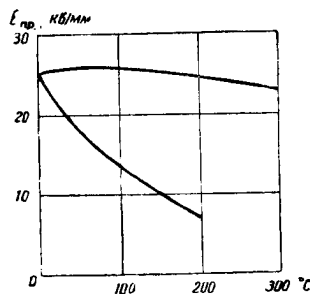


Рис. 8. Зависимость электрической прочности ($E_{пр}$) от температуры для полидиметилсилоксанового каучука с SiO_2 (верхняя кривая) и органического каучука.

состоянии. Плетеный асбест, пропитанный кремнийорганическим каучуком, может служить погодостойким прокладочным материалом для прожекторов и других установок, которые эксплуатируются в широком диапазоне температур.

Кремнийорганическая резина является хорошим изолятором: диэлектрическая проницаемость равна 3,5—5,5; диэлектрическая прочность — 15—20 кВ/мм; тангенс угла диэлектрических потерь при 50 гц составляет 0,001. Представление об изменении тангенса угла потерь (при 800 гц) с ростом температуры для резины из натурального каучука и полиорганосилоксанового дает рис. 7. Аналогичная картина имеет место и при сравнении электрической прочности полиорганосилоксанового каучука и натурального (рис. 8). Эластомерная изоляция устойчива к действию длительного нагрева. Благодаря таким свойствам кремнийорганическая резина применяется также для получения теплостойкой изоляции проводов, кабелей, для изготовления стекло-резиновой изоляции для двигателей и т. д.

Жидкие кремнийорганические полимеры. Они получают при действии воды на смесь диалкилдихлорсилана и триалкилхлорсилана при комнатной температуре. Свойства получаемых жидкостей (вязкость, молекулярный вес, температуры кипения) изменяются в зависимости от соотношения компонентов смеси. Увеличение количества диалкилдихлорсилана приводит к увеличению вязкости, среднего молекулярного веса и температуры кипения жидкости.

Органосилоксановые жидкие полимеры могут быть изготовлены с различной вязкостью: от значений, близких к вязкости воды, до вязкости в несколько тысяч пуаз (при комнатной температуре).

У кремнийорганических жидкостей с изменением температуры вязкость меняется значительно меньше, чем у нефтяных масел, иначе говоря, эти жидкости имеют малый температурный коэффициент вязкости. На рис. 9 показана зависимость вязкости от давления для нефтяных, парафиновых и поли-

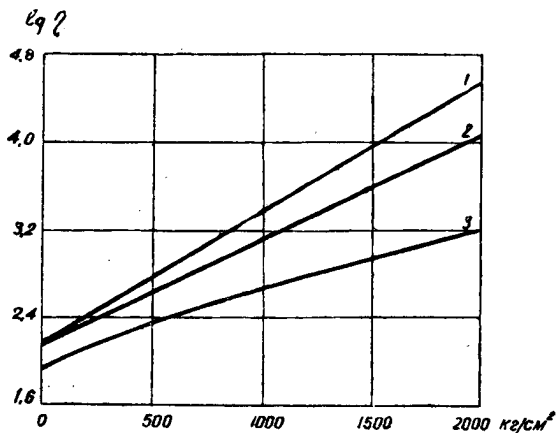


Рис. 9. Зависимость вязкости ($\lg \eta$) от давления для нефтяного (кривая 1), парафинового (кривая 2) и полиорганосилоксанового масла (кривая 3).

органосилоксановых масел. Как видно из рассмотрения этого графика, у полиорганосилоксанового масла эта зависимость выражена менее резко. Некоторое представление о том, как меняется вязкость полиорганосилоксанового масла в зависимости от температуры, дают кривые, изображенные на рис. 10; для сравнения на этом же графике показано изменение вязкости нефтяного масла.

Температура кипения полиорганосилоксановых жидкостей находится в пределах от 100° (при нормальном давлении) до 350° (при давлении 1 мм ртутного столба). Температура за-

мерзания многих кремнийорганических жидкостей лежит ниже -80° , в то время как у нефтяных масел с той же температурой кипения она выше -40° .

Полиорганосилоксановые жидкости не действуют на различные металлы и сплавы (медь, бронзу, латунь, алюминий, железо, магний, олово и др.), на пластмассы и многие виды органических резин.

Эти жидкости отличаются также высокими диэлектрическими свойствами, что иллюстрируется кривыми зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (при разных частотах) от температуры (рис. 11.).

Кремнийорганические жидкости, обладающие таким комплексом свойств, можно применять в качестве антипенной присадки к маслу в кривошипных коробках, работающих при высокой температуре. Они также применяются как антивспениватели в производстве сахара, вина, синтетического каучука и т. д. Их можно использовать для смазки в процессе прессо-

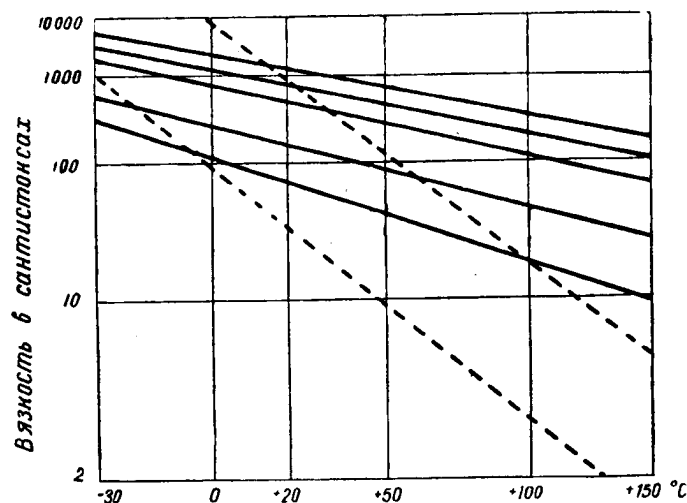


Рис. 10. Зависимость вязкости от температуры для масел с различной начальной вязкостью: полиорганосилоксановых (сплошные линии) и нефтяных (пунктирные линии).

вания резин (в этом случае применяется 35-процентная эмульсия жидкости в воде) и пластмасс (употребляется 1—2-процентная смесь жидкости с растворителем или в виде эмульсии). Жидкости находят применение и в литейном деле, где употребление эмульсии жидкости обеспечивает хорошее отделение отливки от песчаных форм. Обработка форм для хлебопечения — нанесение тонкой пленки полимера — позволяет производить выпечку хлеба в форме 200 раз. Кремнийорганические жидкости используются для предупреждения замерзания замороженной пищи к полкам холодильников и для устранения при-

липания прокладок к соединительным фланцам коммуникации пульмановских вагонов. Широкое применение они находят в производстве жидких и консистентных смазок для работы при низких (-60°) и при высоких ($+200^{\circ}$) температурах.

Некоторые кремнийорганические жидкости используются для придания гидрофобности («водоотталкивающих» свойств) стеклу, керамике, бумаге, картону, а также в текстильной промышленности как гидрофобизаторы искусственного волокна, причем полученные при обработке свойства сохраняются даже после десяти химических чисток; различные жидкости были испытаны для обработки кожаной обуви, спортивного инвентаря в расчете придать им гидрофобные свойства без снижения пористости кожи. Кремнийорганические жидкости являются также полезным материалом для гидрофобизации стеклоткани и различных типов поплавков.

Необычное свойство этих жидкостей — малая зависимость вязкости от температуры — является полезным для применения их в вибрационных демпферах. Большая сжимаемость (до 14%) имеет исключительное значение для применения их как амортизационных жидкостей.

Следует отметить большую перспективность применения кремнийорганических жидкостей в области создания материалов, обладающих высокими диэлектрическими свойствами.

Приведем данные о некоторых жидких кремнийорганических полимерах, изготавливаемых нашей промышленностью.

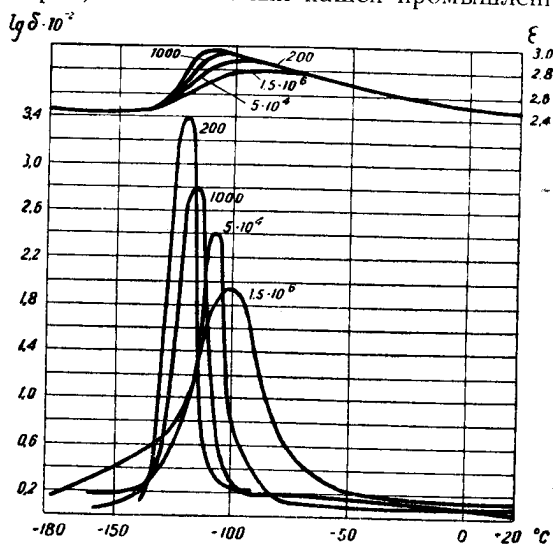


Рис. 11. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ) от температуры для полидиэтилсилоксановой жидкости; цифры у кривых обозначают частоту в герцах.

Жидкости ОКБ, представляющие собой смеси полиорганосилоксановых жидкостей с очищенными тяжелыми минеральными маслами, применяются для смазки приборных подшипников и узлов трения, работающих при температурах до -70° , а также для приготовления консистентных низкотемпературных смазок.

Жидкость ВПС применяется как гидравлическая жидкость, у которой вязкость мало изменяется с температурой. Кроме того, эту жидкость используют как смазку или как основу для смазок, работающих при низких температурах.

Жидкости №№ 1, 2, 3, 4, 5 представляют собой ряд продуктов, вязкость которых изменяется от 10 до 1000 сантистоксов; жидкости № 1—4 являются летучими продуктами (температуры кипения от 80 до 250° при 1 мм ртутного столба); жидкость № 5 — нелетуча. Жидкость № 4 применяется в качестве теплоносителя, устойчивого при длительной работе при 350° (если нет контакта нагретой жидкости с воздухом). Жидкость № 5 (применяемая в качестве смазки) в настоящее время стала использоваться для изготовления эмульсий (ЭКЖ), употребляемых для предотвращения прилипания резины к формам при прессовании, а также при производстве отливок по методу литья в оболочковые формы.

Жидкость КРП является вязким цементирующим продуктом (вязкость 2400—15000 стоксов); она употребляется для изготовления герметизирующих составов, выдерживающих температуру до $+250^{\circ}$ и отличающихся высокой дуго- и искроустойчивостью.

Смазка № 6 имеет вязкость 200—275 сантистоксов; предназначена она для смазки пневматических систем и для работы в контакте с морозостойкими резинами.

Калория-2 является электроизоляционной жидкостью для заливки конденсаторов и другой аппаратуры; отличается высокими диэлектрическими свойствами (тангенс угла потерь около 0,0002—0,0003; удельное объемное сопротивление порядка $1 \cdot 10^{-14}$ ом · см) и весьма малой их зависимостью от частоты и температуры (в интервале от -60 до $+100^{\circ}$).

Вакуумная кремнийорганическая жидкость (ВКЖ) используется как рабочая жидкость для паромасляных насосов; ее применение обеспечивает получение вакуума до $1 \cdot 10^{-6}$ мм ртутного столба; эта жидкость отличается высокой устойчивостью к периодическому напуску воздуха при работе насоса.

* * *

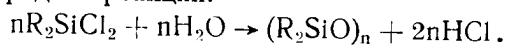
Необходимо особо остановиться на вопросе использования кремнийорганических полимеров как гидрофобизаторов.

Гидрофобизация, повышение влагостойкости различных материалов является важной народнохозяйственной задачей.

Механизм гидрофобизирующего действия кремнийорганических мономеров состоит в том, что при взаимодействии их с влагой, находящейся на поверхности материала, образуется полимер в виде тончайших пленок, не смачиваемых водой. Такая пленка прочно удерживается на поверхности материала и мешает воде растекаться.

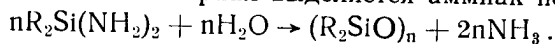
Многие кремнийорганические соединения пригодны для целей гидрофобизации, однако для применения надо выбирать такие соединения, обработка которыми не ухудшает других свойств материала. Если надо подвергнуть гидрофобизации неорганические материалы (керамику, стекло, фарфоровые изделия), то можно применять для обработки такие вещества, как диметилдихлорсилан, метилтрихлорсилан, этилхлорсилан, диэтилдихлорсилан. Эти жидкости обеспечивают хорошую гидрофобизацию материалов.

Недостатком алкилхлорсиланов как гидрофобизаторов является то, что при обработке ими материала выделяется хлористый водород по реакции:



Данное обстоятельство препятствует применению этих продуктов для обработки деталей, содержащих металлические части, а также для обработки бумаги, кожи, текстиля и других материалов, на которые хлористый водород действует разрушающе.

Другими кремнийорганическими соединениями, которые успешно применяются для гидрофобизации кожи, а также целлюлозы и бумаги, являются алкиламиносиланы. При нанесении этих соединений на материал выделяется аммиак по реакции:



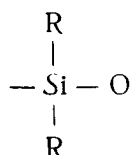
Присутствие аммиака не ухудшает качества обрабатываемого материала.

Такими жидкими полимерами можно обработать не только керамические детали, они пригодны и для обработки кожи, тканей, шерсти, бумаги и других целлюлозных материалов. При такой обработке нет опасности разрушить материал.

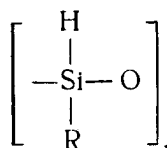
Все эти жидкости можно применять или в парообразном состоянии, или при помощи погружения в них обрабатываемого материала. Для обработки в парах нужно иметь специальные камеры, а обработка растворами связана с расходом растворителя.

В последнее время разработана очень интересная кремнийорганическая жидкость, которая обладает высокой активностью и хорошо обрабатывает самые разнообразные материалы. Эта жидкость сейчас известна под названием ГКЖ и в виде водной эмульсии. Из этой новой гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости можно легко готовить водные эмульсии нужной концентрации и наносить их на материал.

В отличие от обычных кремнийорганических жидкостей (полидиалкилсилоксанов), в молекулах которых структурная единица имеет строение:



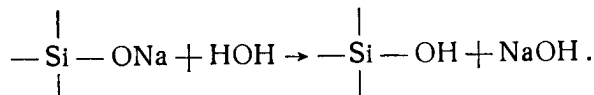
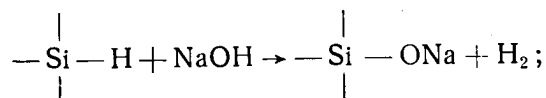
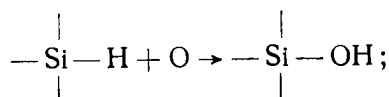
новая жидкость представляет собой смесь полимергомологов общей формулы:



Для получения жидкости ГКЖ используются широко доступные продукты, что делает весьма перспективным применение этой жидкости.

Наличие в молекулах полимера значительного количества группировок $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{H} \\ | \end{array}$ обуславливает некоторые специфические свойства жидкости ГКЖ, которых не наблюдается у полидиалкилсилоксановых жидкостей.

Известно, что связь кремния с атомом водорода обычно легко расщепляется при действии окислителей и щелочей по схемам:



То обстоятельство, что полиалкилгидросилоксановые жидкости образуют реакционноспособные группировки $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{OH} \\ | \end{array}$, обеспечивает относительную легкость закрепления полимера на поверхности различных материалов.

Эмульсии жидкости ГКЖ. Выше было указано, что

важным преимуществом жидкости ГКЖ при применении в качестве гидрофобизирующего продукта является способность ее образовывать водные эмульсии. Приведем пример рецептуры эмульсии:

Жидкость ГКЖ	50	вес. част.
Вода (водопроводная, pH = 7)	49	»
Желатин технический	1	»

Водный раствор желатина смешивается с жидкостью, и смесь эмульгируется обычными методами (например, в лабораторных условиях — путем двухчасового перемешивания пропеллерной мешалкой, делающей 2500—3000 об/мин). Полученная таким образом 50-процентная эмульсия по внешнему виду напоминает молоко и сохраняет устойчивость в течение многих суток. В случае необходимости длительного хранения в продукт должен быть добавлен антисептик.

Эмульсии жидкости ГКЖ были успешно применены в целом ряде случаев. Была показана возможность использования эмульсии взамен канифоли для проклейки бумаги, что позво-

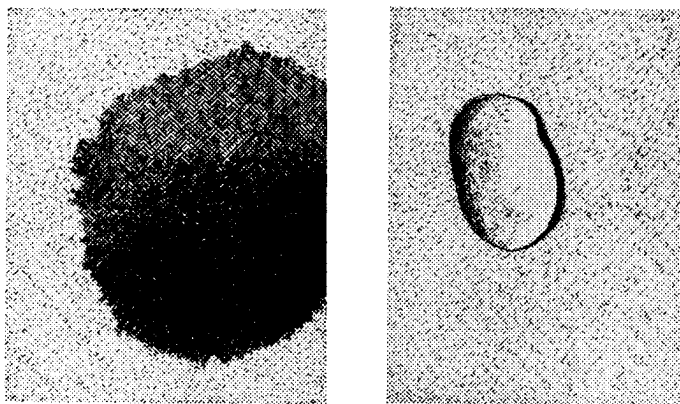


Рис. 12. Капля воды на необработанном картоне (слева) и на картоне, обработанном кремнийорганическим полимером (справа).

ляет упростить технологический процесс производства бумаги и улучшить ее качество. Опытные работы показали, что применение эмульсии для замасливания в процессе прядения шерсти приводит к значительному снижению обрывности при производстве тканей, что дает существенную экономию шерсти; кроме того, обработка эмульсией обеспечивает значительное улучшение качества тканей, в особенности грубошерстных. Показана также возможность получения полностью гидрофобных тканей. Введение 0,02% водной эмульсии в песчано-волокни-

стый шифер вдвое снижает его водопоглощаемость и увеличивает морозостойкость. Получены положительные результаты при применении эмульсии для гидрофобизации слюды.

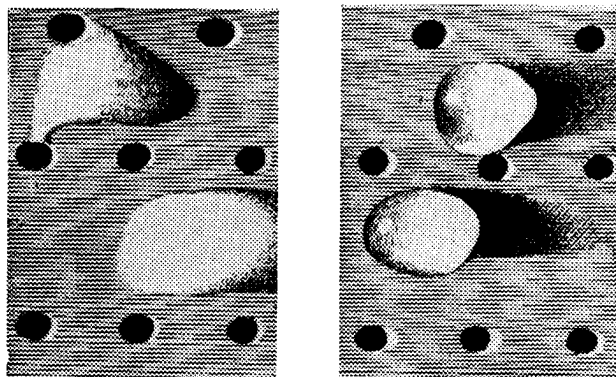


Рис. 13. Капли воды на фарфоровых изоляторах: на необработанном (слева) и обработанном (справа) кремнийорганическим полимером.

Увеличение водостойкости различных материалов в результате обработки их гидрофобизирующими кремнийорганическими полимерами можно иллюстрировать следующими примерами. На рис. 12 показана капля воды, нанесенная на необработанный картон и на обработанный кремнийорганическим полимером, а на рис. 13 показаны капли на обработанных полиме-

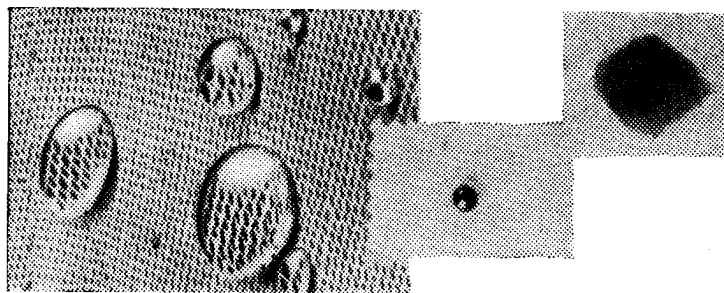


Рис. 14. Капли воды на редкой стеклянной ткани, обработанной кремнийорганическим соединением (слева), на густой — обработанной (в середине) и на необработанной (справа).

ром и необработанных фарфоровых изоляторах. Из рассмотрения этих рисунков видно, что на материалах, обработанных гидрофобными кремнийорганическими полимерами, капля воды не растекается, а на необработанных растекается и впитывается (картон) или легко растекается (на поверхности фар-

фора). Большую устойчивость к воде после обработки этими веществами приобретают также плотные и редкие стеклянные ткани (рис. 14).

Если кремнийорганические полимеры (смолы, жидкости) ввести в строительные материалы, то их влаго- и атмосферостойкость резко повышается. На рис. 15 показаны столбы из цемента, а на рис. 16 — карнизы, обработанные и не обработанные кремнийорганическими полимерами. Эти рисунки иллюстрируют большую устойчивость к воде обработанных строительных материалов.

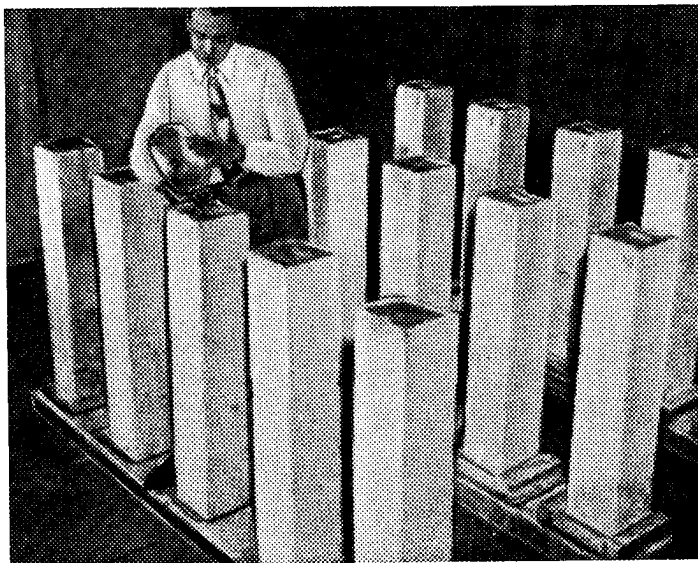


Рис. 15. Цементные столбы, обработанные кремнийорганическим полимером, не пропускают воды; на необработанном столбе (крайний слева) заметно проникновение воды; снимок сделан через 7 часов после заливки воды.

Интересные и практически весьма важные результаты получены при обработке тканей кремнийорганическими полимерами: такая ткань становится непромокаемой во время дождя. Жидкий этилсиликат (этиловый эфир ортокремнёвой кислоты) способен образовывать теплостойкую (до 1800°) пленку и поэтому используется в прецизионном литье деталей.

Поливинилсилоксаны. Эти соединения получают при действии воды на винилхлорсиланы. Присутствие винильных групп в молекулах полимеров позволяет им вступать в химические реакции с полиэфирными и другими смолами, содержащими непредельные группы. Поливинилсилоксаны хорошо совмещаются с полиэфирными смолами.

Известно, что механическая прочность стеклотекстолита, изготовленного из стеклянной ткани, склеенной полиэфирными смолами, резко уменьшается под действием влаги. Так, механическая прочность (на разрыв) такого стеклотекстолита в сухом состоянии равна $4200—4500 \text{ кг/см}^2$, но после увлажнения она снижается до 2800 кг/см^2 . Если стеклянную ткань первоначально покрыть тонким слоем поливинилсилоксановой смолы, а затем обработанную ткань склеить полиэфирной смолой, то получается стеклотекстолит, который после увлажнения имеет прочность $4000—4300 \text{ кг/см}^2$, т. е. сохраняет 95% прочности.

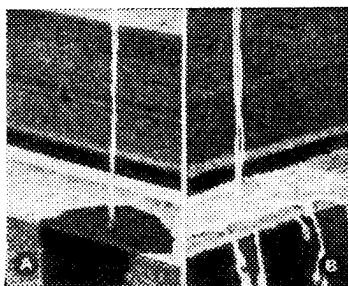


Рис. 16. Действие воды, падающей на карниз, обработанный (А) кремнийорганическим полимером и необработанный (В).

Поливинилсилоксановые смолы, обладая хорошей адгезией к стеклу, закрывают все пустоты вокруг стеклянных волокон и предупреждают проникновение воды вдоль волокна за счет капиллярных сил. Благодаря этому улучшается водостойкость материала. В литературе описаны свойства стеклотекстолита на полиорганосилоксановой смоле, полученного при давлении около $2—2,5 \text{ кг/см}^2$. Прочность такого стеклотекстолита при 25° лежит в пределах $1750—2460 \text{ кг/см}^2$, а при 260° равна $845—1058 \text{ кг/см}^2$.

После продолжительного прогрева при температурах $110—260^\circ$ стеклотекстолит сохраняет свои механические свойства. Так, при 20° предел прочности на изгиб равен 2100 кг/см^2 , при 150° — 1050 , при 370° — 1000 , при 483° — 520 кг/см^2 ; предел прочности на растяжение при 25° равен $2400—3160 \text{ кг/см}^2$, при 260° — $1540—1750 \text{ кг/см}^2$. Модуль упругости при статическом изгибе при 25° равен $210\,000—246\,000 \text{ кг/см}^2$, а при 260° — $175\,000—133\,000 \text{ кг/см}^2$. Диэлектрическая прочность этого материала составляет $3,8—14,9 \text{ кв/мм}$; дугостойкость — 350 сек . Стеклотекстолит на кремнийорганических смолах теплостоек. Например, стакан, сделанный из такого материала, выдерживает расплавленный свинец (327°) в течение нескольких дней.

Защитные покрытия. Полиорганосилоксаны находят широкое применение в качестве теплостойких и атмосферостойких покрытий для защиты от коррозии железа, стали, алюминия и других металлов. Эти покрытия используются для окраски электрических печей, электрических нагревателей, дымовых труб, самолетного оборудования (камер сгорания), двигателей внутреннего сгорания, автомобильного оборудования, промыш-

ленных печей, отопительных приборов, печей для прокаливания и т. д.

Лаковые покрытия обычно изготавливаются или из чистых полиорганосилоксановых смол, или в смеси с органическими полимерами.

Для получения эмалей в состав лака наряду со смолой вводят также различные пигменты, например алюминий, цинк, окись титана, хромат цинка и различные окислы металлов и их соли.

При изготовлении эмалей широко варьируется соотношение между пигментом и смолой. Так, в состав эмали вводят алюминиевый порошок в количестве от 15 до 50% от веса смолы. Металлические пигменты, особенно металлический алюминий, обеспечивают максимальную теплостойкость пленки, например пигментированная алюминием пленка может работать при температурах до 550°. Кремнийорганические полимеры с окислами металлов образуют защитные покрытия, которые выдерживают температуру не выше 350°.

Защитные покрытия из полиорганосилоксанов и алюминиевого порошка увеличивают долговечность стальных изделий, работающих при высоких температурах. При нанесении на малоуглеродистую сталь полиорганосилоксаноалюминиевого покрытия она может использоваться в таком температурном диапазоне, в котором незащищенная сталь обычно окисляется до разрушения. Так, проведенные испытания показывают, что после выдержки при 465° в течение 380 часов привес (из-за окисления) образцов из незащищенной стали был 14%, а у образцов, покрытых полиорганосилоксаноалюминиевой пленкой, составлял лишь 2%; даже после нагрева в течение 1000 часов повреждения пленки не обнаруживалось.

Высокая тепловая устойчивость таких пленок объясняется тем, что полиорганосилоксаны всегда содержат гидроксильные группы, которые реагируют с металлическим алюминием, образуя полиорганометаллосилоксаны и водород. Так как объем водорода небольшой, то при его выделении пленка не разрушается, а полиорганосилоксан переходит в более теплоустойчивый полимер — полиорганоалюмосилоксан. Этим и объясняется столь большое различие в теплостойкости чистых полиорганосилоксановых пленок (250°) по сравнению с полиорганосилоксаноалюминиевой (550°).

Полиорганосилоксановые покрытия, пигментированные алюминием, приобретают все большее значение как защитные покрытия от коррозии. Они служат для покраски различных промышленных печей, приборов, нагревательных элементов. Применение в покровных лаках в качестве пигментов цинковой пыли и графита позволяет получать покрытия, которые обладают высокой тепло- и атмосферостойкостью и защищают металл от коррозии. В качестве отделочных цветных покрытий

хорошо зарекомендовали себя полиорганосилоксановые покрытия с такими пигментами, как окись цинка без свинца, слюда и асбест (рис. 17), сульфид кадмия, желтый и оранжевый селенид кадмия, зеленая окись хрома, красная окись железа, синяя окись кобальта, газовая сажа, желтый хромат свинца и т. д.

Полиорганосилоксановые смолы можно модифицировать органическими смолами с целью получения покрытий с большей скоростью сушки, улучшенной адгезией пленок к металлам, правда, при этом несколько снижается теплостойкость пленок. Для модифицирования могут использоваться поли-

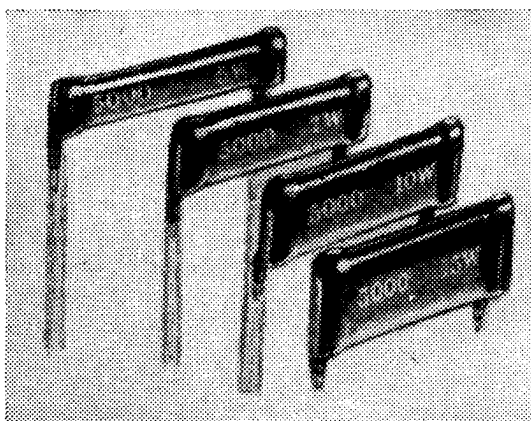


Рис. 17. Проволочные электрические сопротивления; покрытие из полиорганосилоксановой эмали выдерживает температуру до 350°.

эфирные смолы, эпоксидные смолы, поливинилацетали, фенольноформальдегидные смолы и т. д. Для отверждения лаковых пленок из полиорганосилоксановых смол или их композиций с органическими смолами применяют катализаторы, ускоряющие время сушки пленок. В качестве катализаторов используют (от 0,1 до 2% к весу смолы): октенаты или нафтенаты цинка, железа или свинца, тетрафенилсвинец, октенаты или нафтенаты кобальта или марганца, резинаты марганца или кобальта, ленолиаты кобальта, свинца и т. д.

Полиорганосилоксановые покрытия отличаются большой стойкостью против атмосферных воздействий, к ним трудно прилипают частички пыли; после надлежащего отверждения эти покрытия стойки к плесневым грибкам, что объясняется невысоким содержанием органической части в молекуле полимера и его высокой гидрофобностью. Имеются данные о применении

полиорганосилоксановых электроизоляционных лаков для изготовления электрооборудования, работающего в тропических условиях.

* * *

Цель этой небольшой лекции, в которой, конечно, нельзя охватить все стороны новой развивающейся области науки и техники,— дать общее представление о кремнийорганических соединениях, их свойствах и возможных областях применения. Широкие перспективы внедрения этих замечательных соединений связаны с тем, что они отличаются высокой термической стабильностью, хорошими диэлектрическими свойствами, водо- и влагостойкостью, а также с тем, что имеется возможность получения на их основе материалов, обеспечивающих надежную работу в широком интервале температур электрических машин, трансформаторов, электротехнических устройств, приборов и другого оборудования.

Использование кремнийорганических соединений позволяет конструкторам решать ряд важных задач при создании новых, более совершенных машин и аппаратов, работающих в диапазоне температур от -75° до $+250^{\circ}$ (и кратковременно при температурах $+300^{\circ}$). Кроме того, кремнийорганические полимеры могут применяться и применяются для следующих целей:

- гидрофобизация бумаги, тканей, стекла, керамики и т. д.;
- низкотемпературные и термостойкие жидкости для смазочных веществ и гидравлические жидкости;
- жидкие антивспенивающие присадки к нефтяным маслам;
- жидкости для диффузионных насосов;
- теплостойкие жидкости для конденсаторов;
- жидкости для демпферных устройств осциллографов и различных приборов с рабочей температурой от -60 до $+100^{\circ}$;
- жидкости для теплоносителей;
- термостойкие смолы и лаки (с рабочей температурой до 550°) для защиты металлов от коррозии;
- термостойкие электроизолирующие смолы и лаки для электрической изоляции, работающей при температурах до 200° ;
- термостойкие каучуки с высокой рабочей температурой для кабелей, уплотнительных прокладок ртутных выпрямителей и различных двигателей, для изоляции проводов и теплостойких шлангов и т. д.;
- термостойкие пропиточные и заливочные смеси (компаунды);
- материалы, стойкие к действию озона и электрического коронного разряда;
- для получения термостойких пленок в прецизионном литье изделий.

В области синтеза кремнийорганических полимеров, изучения их свойств и применения в технике этот интересный раздел химии находится в начальной стадии развития. Наши знания и наш опыт в этой области ограничены 20 годами, и они базируются пока на трех-четырех десятках известных в настоящее время полимерных кремнийорганических веществ. Можно не сомневаться в том, что недалеко то время, когда число технически ценных кремнийорганических полимеров резко возрастет, а наше народное хозяйство будет широко использовать материалы на их основе.

Необходимо помнить, что в настоящее время все применяемые в технике кремнийорганические полимерные соединения состоят из молекул, цепи которых построены только из атомов кремния и кислорода (что их сближает с кварцем). Однако уже сейчас в лабораториях научились синтезировать полимеры, у которых цепи молекул построены из кремния, кислорода и алюминия, кремния, кислорода и титана, кремния, кислорода и магния, кремния, кислорода и олова, кремния, кислорода и хрома, кремния, кислорода и бора, что сближает их с силикатами.

Эти полимеры, названные полиорганометаллосилоксанами, представляют собой новый класс высокомолекулярных кремнийорганических соединений, у которых основные цепи молекул состоят из чередующихся атомов кремния — кислорода и металлов. Они занимают промежуточное положение между органическими полимерами и силикатами, сочетая в себе свойства, характерные для обеих групп веществ. Полиорганометаллосилоксаны хорошо растворимы в органических растворителях, способны плавиться при низких температурах, а при нагревании могут переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Эти полимеры обладают высокой термической устойчивостью, иногда превосходящей термическую устойчивость полиорганосилоксанов. Получаются эти новые соединения при взаимодействии кремнийорганических полимеров с содержащими гидроксильные группы металлами или путем взаимодействия мономерных кремнийорганических соединений с солями металлов.

Чем решительнее мы будем вторгаться в малоизученную область, лежащую между органической и неорганической химией, тем скорее в этой области можно будет найти новые вещества, обладающие свойствами, которые нельзя создать на основе синтеза органических полимеров или неорганических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

К. А. Андрианов. Кремнийорганические соединения. Госхимиздат. 1955.

К. А. Андрианов и М. В. Соболевский. Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. Оборонгиз. 1949.

М. Г. Воронков. Химия кремнеорганических соединений в работах русских и советских ученых. Изд-во Ленинградского государственного университета. 1952.

А. П. Крешков, В. А. Борк, Л. В. Мышляева, Г. Д. Нессонова. Анализ кремнийорганических соединений. Госхимиздат. 1954.

Автор
Кузьма Андрианович Андрианов.

Редактор С. Е. Кипнис.
Техн. редактор П. Г. Ислентьева.
Корректор В. М. Сергеева.

А 00495. Подписано к печати 19/III 1956 г. Тираж 62 500 экз. Изд. № 214.
Бумага 60×92¹/₁₆—1 бум. л.= 2 п. л. Учетно-изд. 1,81 л. Заказ № 449.

Ордена Ленина типография газеты «Правда» имени И. В. Сталина.
Москва, ул. «Правды», 24.

60 коп.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА

на 8-ю, дополнительную серию брошюр-лекций
издательства «Знание» Всесоюзного общества
по распространению политических и научных
знаний

«В ПОМОЩЬ ЭКОНОМИЧЕСКОМУ ОБРАЗОВАНИЮ»

Серия состоит из 26 брошюр и делится на два выпуска,
из которых первый содержит 14 названий по экономике
социалистических промышленных предприятий и второй —
12 названий по экономике социалистических сельскохозяй-
ственных предприятий.

УСЛОВИЯ ПОДПИСКИ

Первый выпуск

Экономика социалистических промыш-
ленных предприятий 14 брошюр 8 р. 40 к.

Второй выпуск

Экономика социалистических сельско-
хозяйственных предприятий 12 » 7 р. 20 к.

Брошюры будут разосланы в течение 1956 года, начиная
с марта месяца.

Подписка оформляется на каждый выпуск в отдельности
и принимается городскими и районными отделами «Союзпе-
чать», конторами, отделениями и агентствами связи, почтальо-
нами, а также общественными уполномоченными по подписке
на фабриках, заводах, в совхозах и колхозах, в учебных заве-
дениях и учреждениях.

Издательство «ЗНАНИЕ»